

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008461684 **Image available**

WPI Acc No: 1990-348684/199046

XRAM Acc No: C90-151375

XRPX Acc No: N90-266400

Electroluminescent device - has semiconductor layer of conjugated polymer
between electrical contact layers

Patent Assignee: CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LTD (CAMB-N); CAMBRIDGE
RES & INNOVATION LTD (CAMB-N); CAMBRIDGE CAPITAL MANAGE (CAMB-N);
LYNXVALE LTD (LYNX-N); CAMBRIDGE RES & INN (CAMB-N); CAMBRIDGE
CAPITAL MANAGEMENT LTD (CAMB-N)

Inventor: BRADLEY D D C; BURROUGHES J H; FRIEND R H; BRADLEY D;
BURROUGHES J; BRADLEY D D

Number of Countries: 020 Number of Patents: 017

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9013148	A	19901101				199046 B
AU 9054285	A	19901116				199107
FI 9006271	A	19901219				199115
EP 423283	A	19910424	EP 90906272	A	19900418	199117
BR 9006718	A	19910806				199136
JP 4500582	W	19920130	JP 90506028	A	19900418	199211
US 5247190	A	19930921	WO 90GB584	A	19900418	199339
			US 90634117	A	19901228	
EP 423283	B1	19950125	EP 90906272	A	19900418	199508
			WO 90GB584	A	19900418	
DE 69016345	E	19950309	DE 616345	A	19900418	199515
			EP 90906272	A	19900418	
			WO 90GB584	A	19900418	
US 5399502	A	19950321	US 90634117	A	19901228	199517
			US 9350348	A	19930505	
ES 2070320	T3	19950601	EP 90906272	A	19900418	199528
JP 10092576	A	19980410	JP 90506028	A	19900418	199825
			JP 97116158	A	19900418	
JP 10092577	A	19980410	JP 90506028	A	19900418	199825
			JP 97116159	A	19900418	
CA 2030785	C	20000530	CA 2030785	A	19900418	200040
			WO 90GB584	A	19900418	
KR 189398	B1	19990802	WO 90GB584	A	19900418	200104
			KR 90702649	A	19901220	
JP 3239991	B2	20011217	JP 90506028	A	19900418	200203
			JP 97116159	A	19900418	
JP 3249971	B2	20020128	JP 90506028	A	19900418	200214
			WO 90GB584	A	19900418	

Priority Applications (No Type Date): GB 899011 A 19890420

Cited Patents: 3.Jnl.Ref; EP 294061; US 3621321; US 4672265

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-92576

(43)公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51)Int.Cl.*	識別記号	F I
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00
C 0 9 K 11/06		C 0 9 K 11/06
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00
		Z
		A
審査請求 有 請求項の数25 F D (全 12 頁) 最終頁に続く		

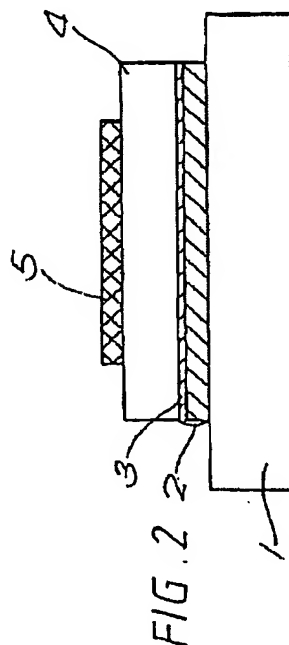
(21)出願番号	特願平9-116158	(71)出願人	597063048
(62)分割の表示	特願平2-506028の分割		ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ ー リミテッド
(22)出願日	平成2年(1990) 4月18日		イギリス国、ケンブリッジ シービー1 2ジェービー ステーション ロード 13
(31)優先権主張番号	8 9 0 9 0 1 1 : 2	(72)発明者	フレンド リチャード ヘンリー
(32)優先日	1989年4月20日		イギリス国、ケンブリッジ シービー3 0エイチアール シャーロック ロード 6
(33)優先権主張国	イギリス (G B)	(74)代理人	弁理士 千葉 剛宏 (外1名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 電界発光素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】信頼性に富み、広面積化が可能な、しかも低消費電力で廉価に製造できる電界発光素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】ガラス基板1の上面に第1の電荷注入接触層2が形成される。この第1の電荷注入接触層2はアルミニウムを熱蒸着したものである。この第1の電荷注入接触層2の表面に酸化物層3が形成される。さらに、前記酸化物層3の表面にPPV膜4を100から300 μ mの厚さに形成する。次に、前記PPV膜4上に第2の電荷注入接触層5を設ける。

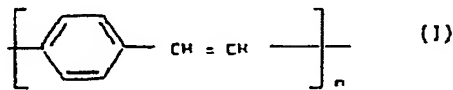


【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一種の共役ポリマーからなる薄い緻密なポリマー膜の形状の半導体層、半導体層の第1の表面と接する第1の接触層および半導体層の第2の表面と接する第2の接触層とからなる電界発光素子であって、半導体層のポリマー膜は、第2の接触層を第1の接触層に対して正にするように半導体層を介して第1および第2の接触層間に電界をかけると、電荷キャリアが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有していることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 請求項1記載の電界発光素子において、共役ポリマーが式

【化1】



【式中、フェニレン環は、必要に応じてそれぞれ独立してアルキル（好適にはメチル）、アルコキシ（好適にはメトキシまたはエトキシ）、ハロゲン（好適には塩素または臭素）またはニトロの中から選択される1つあるいはそれ以上の置換基を有していてもよい】のポリ（p-フェニレンビニレン）[PPV]であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項3】 請求項1または2記載の電界発光素子において、薄い緻密なポリマー膜が10nmから5μmまでの範囲の實質的に均一な厚さのものであることを特徴とする電界発光素子。

【請求項4】 前記請求項のいずれかに記載の電界発光素子において、共役ポリマーが1eVから3.5eVの範囲の半導体バンドギャップを有することを特徴とする電界発光素子。

【請求項5】 前記請求項のいずれかに記載の電界発光素子において、ポリマー膜の電界発光領域における共役ポリマーの割合が膜中に存在する共役ポリマー中での電荷移動の浸透しきい値を達成するのに十分であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項6】 前記請求項のいずれかに記載の電界発光素子において、第1の電荷注入接触層が、その一表面に薄い酸化物質が形成されたアルミニウムの薄層であり、半導体層の第1の表面が前記酸化物質と接触していることを特徴とする電界発光素子。

【請求項7】 請求項1乃至5のいずれかに記載の電界発光素子において、第1の接触層がアルミニウムまたはマグネシウムと鉛との合金からなる群から選択されることを特徴とする電界発光素子。

【請求項8】 請求項6記載の電界発光素子において、第2の電荷注入層がアルミニウムおよび金からなる群から選択されることを特徴とする電界発光素子。

【請求項9】 前記請求項のいずれかに記載の電界発光素子において、第1および第2の電荷注入接触層の少なくとも1つが少なくとも半透明であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項10】 請求項7記載の電界発光素子において、第2の接触層が酸化インジウムまたは酸化インジウムスズからなることを特徴とする電界発光素子。

【請求項11】 請求項1乃至5のいずれかに記載の電界発光素子において、第1の接触層が非品質シリコンからなり、かつ第2の接触層がアルミニウム、金および酸化インジウムからなる群から選択されることを特徴とする電界発光素子。

【請求項12】 前記請求項のいずれかに記載の電界発光素子において、第1および第2の電荷注入接触層の少なくとも1つが支持基板とも接触していることを特徴とする電界発光素子。

【請求項13】 請求項9記載の電界発光素子において、支持基板が石英ガラスであることを特徴とする電界発光素子。

【請求項14】 前記請求項のいずれかに記載の電界発光素子からなるアレイであって、第1および第2の電荷注入接触層が前記アレイ中で選択的にアドレスされるように配置されていることを特徴とするアレイ。

【請求項15】 少なくとも一種の共役ポリマーからなる薄い緻密な重合体膜の形状の半導体層を、前駆体ポリマーの薄膜をポリマー薄膜として基板上に付着させ、次に付着した前駆体ポリマーを高温に加熱して共役ポリマーを生成する工程によって基板上に付着させ、第1の接触層の薄層を前記半導体層の第1の表面と接して設け、そして、第2の接触層の薄膜を前記半導体層の第2の表面と接して設ける電界発光素子を製造する方法であって、ポリマー膜が、第2の接触層を第1の接触層に対して正にするように前記半導体層と接した第1および第2の接触層間に電界をかけると、電荷キャリアが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有していることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項16】 請求項15記載の製造方法において、先ず、支持基板上に前記第1の電荷注入接触層を付着させて複合基板を形成し、前記第1の電荷注入接触層上に薄い緻密なポリマー膜として前記前駆体ポリマーを付着させ、次に複合基板および前駆体ポリマーをポリマー膜中に前記共役ポリマーを生成する高温に加熱し、最後に前記第2の電荷注入接触層をポリマー膜上に付着させることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項17】 請求項15または16記載の製造方法において、前駆体ポリマーが可溶性であり、かつスピンコーティングによって基板上にポリマー薄膜として付着されることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項18】 請求項15乃至17のいずれかに記載の

製造方法において、前駆体ポリマーがポリ（p-フェニレンビニレン）[PPV]の前駆体ポリマーであることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項19】請求項15乃至18のいずれかに記載の製造方法において、薄い緻密なポリマー膜が10nmから5μmまでの範囲の均一な厚さのものであることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項20】請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、第1の電荷注入接触層が、その一表面に薄い酸化物質層が形成されたアルミニウムの薄層であり、この第1の電荷注入接触層の酸化物質層が半導体層の第1の表面と接触して設けられることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項21】請求項15乃至20のいずれかに記載の製造方法において、第2の電荷注入層がアルミニウムおよび金からなる群から選択されることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項22】請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、第1の接触層がアルミニウムおよびマグネシウム/銀の合金からなる群から選択され、且つ第2の接触層が酸化インジウムであることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項23】請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、第1の接触層が非晶質シリコンからなり、かつ第2の接触層がアルミニウム、金および酸化インジウムからなる群から選択されることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項24】請求項15乃至24のいずれかに記載の製造方法において、第1および第2の電荷注入接触層が蒸着によって付着されることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項25】請求項15乃至24のいずれかに記載の製造方法において、支持基板が石英ガラスであることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電界発光素子およびその製造方法に関し、一層詳細には、発光層が半導体である電界発光素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電界発光（EL）素子は、電界の影響により発光するよう構成されている。このように使用される半導体における物理的過程に対する一般的な作用は、半導体の相対する電極から半導体に注入される電子-正孔対の放射結合を通して行われる。その一例としては、GaPおよび同様なIII族-V族半導体を基礎とする発光ダイオードがある。これらの素子は、効果的且つ広範囲に利用されているものの、その大きさが非常に微小であるために大面積ディスプレイに使用するに際しては、困難を伴うばかりか不経済でもある。大面積ディスプレ

イへの使用が可能な代替品の材料は幾種類か知られており、そして無機半導体の中、ZnSに最も多大な努力が向けられた。この系は無視できない実用上の欠点、第1に信頼性が乏しいという問題がある。ZnSに係るメカニズムの一例は、強電界下において、半導体を通して1種のキャリアが加速されることによって、放射発光によって緩和する半導体の局部的励起が生じることでであると考えられる。

【0003】有機材料の中、アントラセン、ペリレン、そしてコロネンのような単体芳香族分子（simple aromatic molecules）はエレクトロルミネセンスを示すことが知られている。

【0004】これらの材料の実用上の問題点としては、ZnSと同様にそれらが信頼性を欠くばかりか、これらの有機層と電流注入電極層（current-injecting electrode layers）との接合が困難なことである。

【0005】有機材料の昇華などの技術は、得られる層が軟らかく、再結晶し易く、および上部接触層（top contact layer）の高温析出に耐えることができないという不利を蒙る。

【0006】好適に改質された芳香族化合物のラングミュア-ブロッジエット（Langmuir-Blodgett）蒸着等の技術は膜の品質の劣化、能動物質の希釈、さらには、製造コストの高騰を招く。

【0007】アントラセンを利用した電界発光素子は、米国特許3,621,321号に開示されている。この素子は、多量の電力を消費し、且つ低ルミネセンスであるという不都合を有している。

【0008】改良した素子を提供しようとして、米国特許4,672,265号は、発光層として二層構造を有する電界発光素子を記載している。

【0009】しかしながら、前記二層構造に提案されている物質は、前述の不都合を有する有機材料である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の不都合を未然に回避するか、若しくは少なくとも前記不都合を低減化する電界発光素子およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の一態様によれば、少なくとも1種の共役ポリマーからなる薄い緻密なポリマー膜の形状の半導体層、半導体層の第1の表面と接する第1の接触層および半導体層の第2の表面と接する第2の接触層とからなる電界発光素子であって、半導体層のポリマー膜は、第2の接触層を第1の接触層に対して正にするように半導体層を介して第1および第2の接触層間に電界をかけると、電荷キャリアが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有していることを特徴と

5

する電界発光素子が提供される。

【0012】本発明は、適切な接触層から電荷キャリアを注入することによって共役ポリマー半導体にエレクトロルミネセンスを発揮させることができるという本発明者等による発見に基礎をおくものである。

【0013】共役ポリマーそれ自体は知られている。例えば、光学変調器へのそれらの利用が欧州特許出願0294061号で検討されている。その場合、ポリアセチレンが第1および第2の電極間の変調構造におけるアクティブ層として使用されている。光学変調効果をもたらすアクティブ層に空間電荷領域を形成するように電極の1つとアクティブ層との間に絶縁層を設ける必要がある。空間電荷層が存在するために、その崩壊が発光を行う電子/正孔対の形成が実現不能にされるので、そのような構造はエレクトロルミネセンスを示すことができない。いずれにせよ、欧州特許出願0294061号においてエレクトロルミネセンスが発揮されるということは、光学変調効果がそれによって破壊されるのでまったく望ましくない。

【0014】本発明に係る素子において、共役ポリマー (Conjugated Polymer) はポリ (p-フェニレンビニレン) であるのが好ましく、第1の電荷注入接触層 (first charge injection contact layer) は、一側の表面に薄い酸化層が形成されたアルミニウムの薄層からなり、半導体層の第1の表面は前記酸化層と接し、そして第2の電荷注入接触層 (second charge injection contact layer) はアルミニウムまたは金の薄層である。

【0015】他の実施態様において、共役ポリマーはPPVであり、第1接触層がアルミニウム、若しくはマグネシウムと銀の合金で、第2接触層は、酸化インジウムである。

【0016】さらに別の実施態様では、共役ポリマーはPPVであり、接触層の一つは非晶質シリコンからなり、他方の接触層は、アルミニウム、金、マグネシウム-銀合金、酸化インジウムからなる群の中から選択される。

【0017】これらの実施態様は、第1接触層あるいは第2接触層の中のいずれかを基板に積層し、PPVの薄層を付与し、そして、その上に前記積層されなかった接触層を積層することによって達成される。

【0018】好適には、ポリマー膜は、概ね10nmから5μmの範囲の均一な厚さを有し、共役ポリマーは1eVから3.5eVの範囲で半導体バンドギャップを有する。その上、ポリマー膜の電界発光領域における共役ポリマーの割合は、膜内に存在する共役ポリマー中での電荷移動の浸透しきい値を達成するのに十分である。

【0019】本発明の第2の態様によれば、少なくとも1種の共役ポリマーからなる薄い緻密な重合体膜の形状

6

の半導体層を、前駆体ポリマーの薄膜をポリマー薄膜として基板上に付着させ、次に付着した前駆体ポリマーを高温に加熱して共役ポリマーを生成する工程によって基板上に付着させ、第1の接触層の薄膜を前記半導体層の第1の表面と接して設け、そして、第2の接触層の薄膜を前記半導体層の第2の表面と接して設ける電界発光素子を製造する方法であって、ポリマー膜が、第2の接触層を第1の接触層に対して正にするように前記半導体層と接した第1および第2の接触層間に電界をかけると、電荷キャリアが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有していることを特徴とする電界発光素子の製造方法が提供される。

【0020】共役ポリマーとは、ポリマーの主骨格に沿って非極化π電子系を有するポリマーを意味する。この非極化π電子系は半導体特性をポリマーに付与し、また、ポリマーの骨格に沿って高い移動度を有する正と負の電荷キャリアを担持する能力をポリマーに与える。

【0021】そのようなポリマーは、例えば、R. H. フレンドにより、Journal of Molecular Electronics 4 (1988) January-March, No. 1. の第37頁~第46頁で検討されている。

【0022】本発明の基礎となるメカニズムは、以下のとおりである。すなわち、正の接触層は、ポリマー膜に正の電荷キャリアを注入し、負の接触層は、ポリマー膜に負の電荷キャリアを注入する。これらの電荷キャリアは、結合して放射的に崩壊する電荷対を形成する。これを達成するために、正の接触層は高い仕事関数を有するように、また、負の接触層は低い仕事関数を有するように選択するのが好ましい。従って、負の接触層は、電子注入材料、例えば、ポリマー半導体層と接して設けられ、回路を介して外部電位を印加することによってポリマー半導体に対して負にされたときに、ポリマー半導体層に電子を注入することができる金属またはドープ半導体 (doped semiconductor) から構成される。正の接触層は正孔注入材料、例えば、ポリマー半導体層と接して設けられ、回路を介して外部電位を印加することによってポリマー半導体に対して正にされた時に、ポリマー半導体層に一般に「正孔」と呼ばれる正電荷を注入することができる金属またはドープ半導体から構成される。

【0023】所望のエレクトロルミネセンスを生ずるためには、ポリマー膜は非発光性再結合の中心として作用する欠陥が実質的に存在しないことを必要とする。なぜならば、そのような欠陥はエレクトロルミネセンスを妨害するからである。

【0024】少なくとも1つの接触層は、電荷注入材に加えて、電子対正孔のエレクトロルミネセンス層への注

入比を制御し、且つ放射崩壊が接触層の電荷注入材から離れて生じることを確実にするのに役立つ材料、好ましくは有機材料の層を含むことができる。

【0025】共役ポリマーの膜は、好適には、単一共役ポリマーあるいは共役ポリマーのセグメントを含む単一コポリマーから構成される。またあるいは、共役ポリマーからなる膜は、共役ポリマーまたはコポリマーと別の適当なポリマーとの混合物から構成されることも可能である。

【0026】ポリマー膜のさらに好ましい特徴は以下の通りである。

(i) ポリマーは酸素、湿度、高温にさらされることに対して安定であるべきである。

(ii) ポリマー膜は良好なト地層との間の接着性、湿度上昇および圧力圧迫を原因とする亀裂の発生に対する阻止能力、並びに縮み、膨張、再結晶あるいは他の形態変化に対する抵抗性を有するべきである。

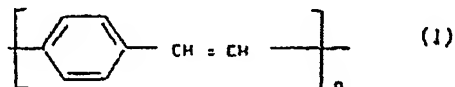
(iii) ポリマー膜は、例えば、高結晶性と高融点により、イオン/原子移動工程に対して回復性があるべきである。

【0027】次に、本発明に係る実施態様の一例を、図面を参照しながら記述する。

【0028】共役ポリマー膜は、好適には、下記式のポリ(p-フェニレンビニレン)【PPV】であり、下記式において、フェニレン環は、必要に応じて各々独立してアルキル（好適にはメチル）、アルコキシ（好適にはメトキシ若しくはエトキシ）、ハロゲン（好適には塩素若しくは臭素）またはニトロのなかから選択される1つあるいはそれ以上の置換基を有していてもよい。

【0029】

【化2】



【0030】ポリ(p-フェニレンビニレン)から誘導されるその他の共役ポリマーもまた、本発明に係る電界発光素子のポリマー膜として使用されるのに適している。

【0031】以下にそのような誘導体の典型例を示す。

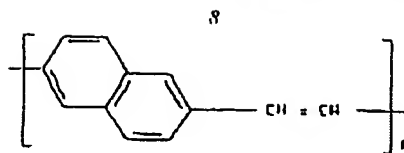
(i) 式1のフェニレン環を縮合環系に置き換える、例えば、フェニレン環をアントラセンあるいはナフタレン環系に置換することによって得られる、以下のような構造を示すポリマー。

【0032】

【化3】

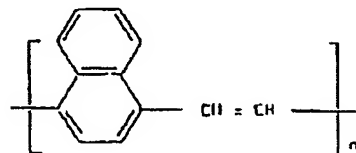
(5)

特開平10-92576



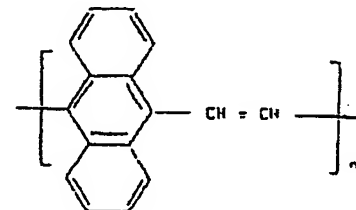
【0033】

【化4】



【0034】

【化5】

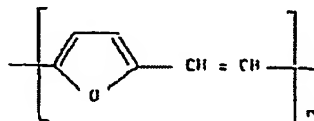


【0035】これらの代用多環系もまた前記フェニレン環に関して説明した種類の1あるいはそれ以上の数の置換基を有してもよい。

(ii) フェニレン環をフラン環などの複素環系に置換することによって得られる、以下のような構造を示すポリマー。

【0036】

30 【化6】

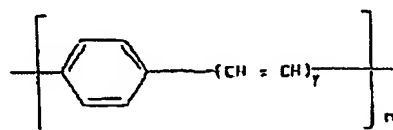


【0037】前記のとおり、上記フラン環もフェニレン環に対して先に述べた種類の1あるいはそれ以上の数の置換基を有してもよい。

(iii) 各々のフェニレン環（若しくは上記(i)あるいは(ii)において説明した他の環系）の1つに結合したビニレン部分の数を増やすことによって得られる以下のような構造を示すポリマー。

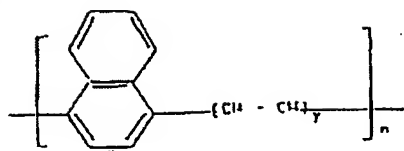
【0038】

【化7】

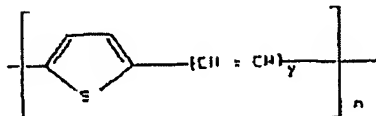


50 【0039】

9



【化9】



【0048】単量体 (II) の化学合成、その前駆体 (I)

【0055】必要な共役ポリマー膜を形成するために使用することができるさらに別の種類の材料は、主共役鎖に結合した巨大な側鎖基の存在によってあるいは共役ポリマーをその1つまたはそれ以上の成分が非共役である共重合体構造に組み入れることによってそれ自体溶液加

【实施例】

【0058】半導体電界発光層は、異なったバンドギャップおよび／または多数電荷種を有するポリマー層を有する複合層として形成されているので、例えば、電荷注入層から電界発光素子の特定の領域内への注入電荷の集中が達成される。複合層は、ポリマー層の連続析出によって形成することができる。種々の膜がスピンまたはドロコーティングによって共役ポリマーに前駆体の形で付着される場合、共役ポリマーへの転化工程によって膜が不溶性にされるので、その後の層をこの先に付着された膜を溶解することなく同様に付与することができる。

【0063】電荷注入接触層のうち少なくとも1つは、素子の平面に垂直に電界発光素子から発光させるために透明、若しくは半透明であることが望ましい。本実施例では、このことは金、若しくはアルミニウムの層が30 nm以下の厚さである時になされる。PPV層の厚さが約200 nmの素子に関し、電荷注入および強いエレクトロミネッセンスの発現に対するしきい電圧は、約40ボルトである。この電圧は、 $2 \times 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ のしきい電界を印加する。 2 mA/cm^2 の電流密度において、半透明の電極を通してなされる発光は、通常の照明条件で、肉眼で見られた。素子の出力は、100 KHzまでの周波数にはほとんど依存しなかった。このことは、電界発光素子の応答時間が非常に短く、10マイクロ秒より速いことを示している。使用に際し、電界発光素子は、特別な用心をすることなく空气中で操作され、

機能低下の兆候はなにも示さなかった。

【0064】素子から出力された光を、格子モノクロメー
ークにより分光し、シリコン光起電力のセルで検出し、
そして、測定を室温(20℃)とし、光学通路を有する
低温保持装置に素子を保持して低温での両方で行った。
その結果を図4に示す。電界発光素子のスペクトルは、
ピークが温度によってその位置をわずかにシフトして
0.15 eVだけ異なっており690 nmから500 nm
(1.8 eVから2.4 eV)のスペクトル範囲で発光
することを示している。

【0065】電界発光素子層と比べて低い仕事関数を有
するので電子注入接触層として用いるのに適した他の材
料は、(非晶質あるいは結晶性)のn-ドーピングシリ
コン、酸化膜を有するシリコン、純粋、若しくは金などの
他の金属との合金であるアルカリ、およびアルカリ土類
金属類である。また、“n形ドーピング”共役ポリマーの薄
膜層を、金属層と電界発光ポリマー層との間に介在させ
て、電子注入接触層を形成することもできる。

【0066】電界発光層と比べて高い仕事関数を有する
ので正孔注入層として用いるのに適した他の材料は、イ
ンジウム/スズ酸化物(可視スペクトル部で透明であ
る)、白金、ニッケル、パラジウム、および黒鉛であ
る。また、電気化学的に重合されたポリピロール、ポリ
チオフェン等の“p形ドーピング”共役ポリマーの薄膜を金
属層と電界発光ポリマー層との間に介在させることによ
って正孔注入層を形成することもできる。

【0067】前記材料は、以下のように付与することが
できる。すなわち、白金のような融点温度が特に高い金
属を除いた全ての金属は、蒸着により付着させることが
できる。インジウム/錫の酸化物を含む全ての合金は、
ICまたはRFスパッタリング法および電子ビーム蒸着
法を用いて付着させることができる。非晶質シリコンの
付着はシリコンとホスフィンなどのドーピング剤との混
合物からグロー放電付着法によって行うことができる。

【0068】以下は、これらの材料を使った構造物の例
である。

「実施例2」本実施例の構造物は、ガラス基板上の一連
の層として付着される。まず、導電性であるが透明な酸
化インジウムを酸素の存在下にインジウムターゲットから
イオンビームスパッタリングする方法によって基板
上に付着させた。

【0069】試料は 10^{-6} mbarのベース圧力の低温
ポンプ装置中で調製する。ここで使用する全ての付着法
に関し、基板は水冷し、室温に保持する。代表的には
 2×10^{-4} mbarの酸素圧力の存在下の代表的に0.1
nm/秒の付着速度でのインジウムターゲットからのイ
オンビームスパッタリングによって、代表的に 5×10^{-4}
Ω cmの抵抗率を有する透明な酸化インジウムの膜
が形成された。代表的に、100 nmの厚さによって単
位面積当たり約50 Ωの比シート抵抗が与えられる。そ

のような膜は可視スペクトル部において90%より好ま
しい光学透過係数を有している。

【0070】これらの膜は、X線および電子解析測定か
ら判定して非晶質構造である。

【0071】次に、PPV層を上記実施例1に記載した
手順を用いて酸化インジウム層上に付着させる。最後
に、アルミニウムの上層接触層を代表的には50 nmの
厚さに蒸着によって付着させる。この構造体を操作する
と、酸化インジウム接触層が正の接触層として、および
アルミニウム接触層が負の接触層として機能する。発光
は酸化インジウム層を通して見られる。

【0072】このようにして構成された、70 nmの厚
さのPPV層および 2 mm^2 の活性領域を有する構造体
の結果を図5および図6に示す。発光に関連する電流の
しきい値は図5において約1.4 Vであることがわかる。
素子の分光的に総和した光出力の強度の変動を図6に電
流の関数として示す。

「実施例3」この構造体の製造は上部金属接触層までは
上記実施例2と同じである。本実施例では、蒸着によ
って銀とマグネシウムとの合金を付着させて、負の接触層
として作用する上部接触層を形成する。蒸着は1:10
のモル比の銀およびマグネシウム粉末の混合物をボート
中で加熱することによって実施され、代表的に50 nm
の厚さの膜が付着された。

【0073】マグネシウムは、小さい仕事関数を有する
ので、負の電極用の材料として望ましいものである。銀
を添加して合金を形成することによって、ポリマー層へ
の金属膜の接着性およびその酸化に対する耐性が改善さ
れる。これらの試料の電流/電圧および電界発光特性
は、実施例2に記載したものと類似していた。

「実施例4」これらの構造体は負の電極として作用する
非晶質シリコン-水素合金層および正の電極として作用
する酸化インジウムを用いて制作した。アルミニウムま
たはクロムの蒸着金属接触層を有するガラス基板を使用
する。次に、非晶質シリコン-水素膜を以下に詳細に説
明する高周波加熱(RF)スパッタリングによって付着
させた。

【0074】使用するRFスパッタリング装置は2つの
ターゲットおよび液体窒素冷却ゲッターを有し、8 cm
のターゲット-基板間隔で操作される。処理室は 5×10^{-8}
mbarのベース圧力である。マグネトロンターゲ
ットに3 mmの厚さにn-ドーピングSiウエハ層を保持さ
せる。試料を付着させる前に1~2時間予備スパッタリ
ングすることによってこれらのターゲットを浄化する。
上記のようにして製造された基板を、3 cmの厚さのCu
およびAl基板の裏側の温度が250~300℃にな
るように放射加熱する。基板を約6 rpmで回転
する。使用するスパッタリングガスは0.007~0.013 mbar
の圧力において30%のH₂を含むArであり、蒸着の間連続して処理室に通ず。使用するRF

出力は2Wの反射出力を有して250Wである。付着速度は代表的には12nm/分であり、この場合1μmの膜厚に対し1.5時間の付着時間を要する。

【0075】得られた非晶質Siは赤茶色である。5×10⁶～5×10⁸Ωcmの直流抵抗率を有している。

【この抵抗率は試料の上側または下側に長さ3mm、間隔0.25mmで2つのAlパッドを蒸着し、それら2つのコンタクト間の抵抗を測定することによって求めた】。

【0076】次に、PPV層を上記実施例1に記載したように非晶質シリコン-水素層に付与し、引続き実施例2で記載した手順を用いてこのPPV層の上に直接酸化インジウム層を付着させた。

【0077】上記工程を用いて製造した面積14mm²、シリコン-水素層の厚さ1μm、PPV層の厚さ40nmおよび酸化インジウム層の厚さ250nmの構造体に関して得られた結果を図7および図8に示す。図7に、順バイアス（酸化インジウム層が正）における素子の電流対電圧特性を、また図8に電流に対する総和光出力の変動を示す。電荷注入および発光は約17Vで開始され、本実施例の場合抵抗性のシリコン-水素層が存在するために、このしきい値を越えた電流の上昇は、例えば図5に示すようにそのような層を有しない構造に見られるよりなだらかである。

【0078】また、この種の構造体は逆バイアス（シリコン-水素接触層に対して酸化インジウム接触層が負）においてより弱い電界発光を示した。しかしながら、順バイアスで操作するのが好ましい。

「実施例5」酸化インジウム最上層を半透明の金またはアルミニウム層に置き換えたことを除いて実施例4におけるように製造した。約20nmの厚さの最上層を有して製造された構造体はこの接触層を通して発光が見られた。これらの素子は、上述の各実施例と同様の特性を示した。

【0079】実施例4の製造方法は、実施例2および実施例3に示した接触層にも適用することができる。

【0080】シリコン/水素層およびインジウム酸化物層を付着するためのそれ自体公知の他の方法がある。シリコンの場合、これは、シランのグロー放電と蒸着を含む。インジウム酸化物の場合、他の可能性として、インジウムと共にスズを含有させて、ここで用いているインジウム酸化物に電気的特性が非常に近似している酸化インジウムスズ（ITO）を生成することが考えられる。付着方法は、蒸着、RFおよび直流スパッタリングを含む。

【0081】電荷注入接触層の厚さの選択は、用いられる付着技術と、接触層における所望の光学的透明度によって決定される。電荷注入の容易性は、電荷注入接触層を複合層として構成することで改善される。この複合層は、正孔および電子を夫々注入するための酸化および還

元共役ポリマーの薄膜層を包含する。これらの特別な共役ポリマー層は、活性状態の電界発光ポリマーと同じであっても違っていてもよい。このような物質をドープする方法は、この分野においては周知であり、「導電性ポリマーハンドブック」（ティ・ジェイ・スコット・テム（T. J. Skotheim））に明確に記載されている。

【0082】少なくとも1つの電荷注入接触層は、素子の平面に垂直に発光させるため透明または半透明であるのが好ましい場合があるが、例えば、素子の平面内での放射しか要求されない場合には必ずしもその限りではない。

【0083】製造される電界発光素子のサイズの限界は、スピンコーティングに使用することができる基板のサイズによって決定される。例えば、このようにして直径15cmのシリコンウエハのコーティングが行われている。さらに、広い面積のコーティングを行うためには、ドローコーティングなどの技術がその代わりに用いられる。従って、平方メートルの範囲の面積を有する共役ポリマーを用いた電界発光素子を構成することが実現できる。

【0084】PPVを含む共役ポリマーの少なくともいくつかは、付着工程が蒸着のために非常に高い温度を必要とする金属層の付着、あるいは非晶質シリコン層を付着した後、活性電界発光領域を決定するための写真製版工程を行う等の後処理に耐えることができる。前駆体ポリマーを共役ポリマーおよび要求される電界発光素子のタイプによって決まる基板に付与する方法としてスピンまたはドローコーティングを使用するのがPPVを使用する場合には好ましいが、スピンおよびドローコーティング並びに溶融加工の全てを共役ポリマーを基板上に付着させるのに使用することができる。

【0085】電界発光素子は電界発光が役に立つ種々の用途に適用することができる。それは従来半導体LEDが使用されていたところに使用することができる。それはまた従来液晶が使用されていたところにも使用することができる。電界発光素子は液晶の望ましい代替物とされる多くの特性を有している。

【0086】電界発光素子は液晶ディスプレイと違って発光するので、視覚が広い。さらに、大面積液晶ディスプレイが遭遇した基板の平面性および間隔に関する問題を、大面積LED素子は解決することができる。電界発光素子はマトリックスアドレス型ディスプレイ、例えば、テレビジョンおよびコンピュータディスプレイに特に適している、マトリックスアドレス型ディスプレイに使用する電界発光素子の一例を図3に示す。ここでは、各電荷注入接触層が半導体層のいずれかの面に細長くいく筋にも付着され、一方の接触層の細片が他方の接触層の細片と直交している。ディスプレイの画素と呼ばれる個々の電界発光素子、すなわち半導体層の各領域の

18

～14頁(1989年7月)に「オプティカル・インフォメーション・プロセッシング」という題名でサトウ・イシハラによって記載されている。

【0090】最後に、光学繊維あるいは、薄膜の凹凸を有する電界発光素子を能率的に光学結合させて光情報を活用すべく、所定の下層上に直接組み合わせることにより光通信に活用されることが予想される。類似の記事として日本のサトシ・イシハラにより1989年7月の“Optical Information Processing”の8頁～14頁の記載がある。

【図1】共役ポリマーを配設するための反応図式を示す図である。

【図 3】本発明に係る電界発光素子の概略図である。

【図5】本発明の他の実施態様に係る電界発光素子のそれぞれ電流対発光および出力強度対印加電圧を示すグラフである。

【図6】本発明の他の実施態様に係る電界発光素子のそれぞれ電流対発光および出力強度対印加電圧を示すグラフである。

【図 7】本発明のさらに他の実施態様に係るそれぞれ電流出力および電界発光強度を示すグラフである。

【図 8】本発明のさらに他の実施態様に係るそれぞれ電流出力および電界発光強度を示すグラフである。

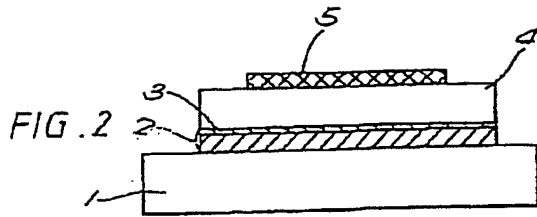
10

30

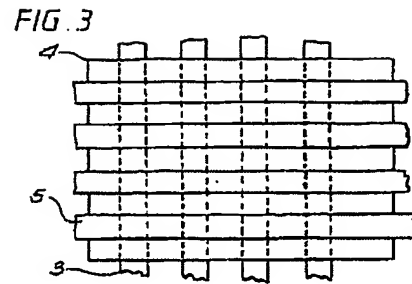
FIG. 1



【図2】

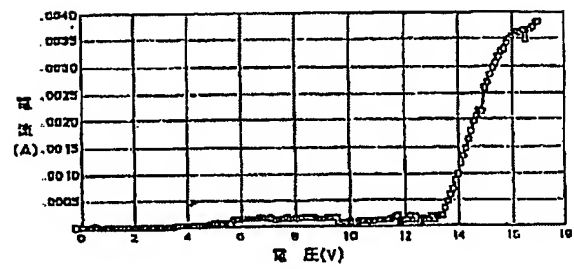


【図3】



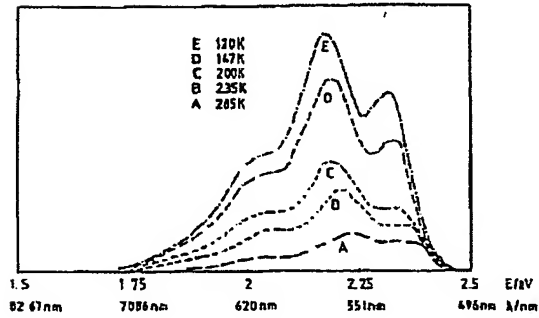
【図5】

FIG 5

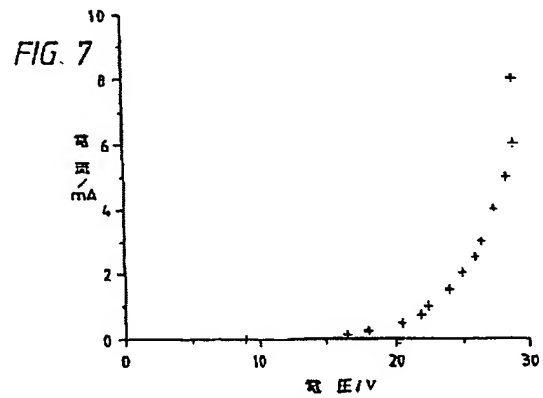


【図4】

FIG. 4

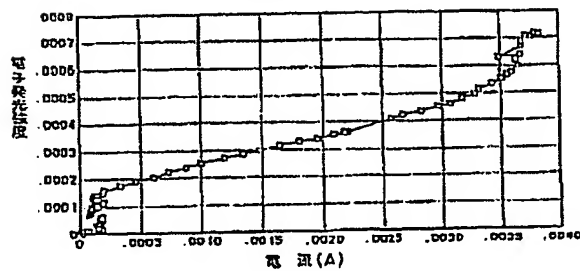


【図7】



【図6】

FIG 6



THIS PAGE BLANK (USP).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☒ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)